SU LA

SCARICA ELETTRICA

NEI GAS

ESPERIENZE

DI

A. GARBASSO

(IN TORINO)

Estratto dal *Nuovo Cimento* Serie 5. vol. I.

Fascicolo di Maggio 1901

PISA

DALLA TIPOGRAFIA PIERACCINI

1901

SU LA SCARICA ELETTRICA NEI GAS.

Esperienze di A. GARBASSO [1]).

(in Torino).

§ 1. L' idea che i gas, come i liquidi, conducano per elettrolisi è entrata già da tempo nella scienza; e nell' opera di J. J. Thomson, *Recent researches on electricity and magnetism*, sono indicate e discusse le prove, che sembrano militare in favore di essa.

Non è molto l' ipotesi, che ci occupa, fece un altro passo verso l' attendibilità, in seguito alle esperienze del Pringsheim [2]), che constatò negli aeriformi il fenomeno della polarizzazione.

Si tratta sempre bensì di prove indirette e sembra desiderabile che si cerchi altra via, per giungere ad una dimostrazione più immediata della attendibilità di codesti concetti teorici. È ciò che ho procurato di fare; e, sebbene io riconosca di non avere risolto ancora definitivamente il problema, descriverò in questo lavoro alcune esperienze su le scariche elettriche, che non sono forse del tutto prive di interesse.

§ 2. Quando si parla di scariche si ammette tacitamente che il fenomeno sia sempre il medesimo, a qualunque pressione; la cosa in realtà appare ovvia, ma, considerando i fatti un po' più da vicino, è facile rilevare che, se il meccanismo non muta, il processo diventa però di mano in mano più semplice, come diminuisce la densità del mezzo ambiente.

Basterà accennare a questo proposito ai caratteri distintivi dei due elettrodi, che si fanno più spiccati alle basse pressioni.

1) Tradotte da Arch. de Genève, mars-avril, 1901, con l' autorizzazione del Direttore, sig. E. Sarasin.

2) Wied. Ann., LV, 507, 1895.

Ne segue che uno studio sopra la natura della conduzione potrà farsi bene solamente nei gas rarefatti; ma d' altra parte sarà interessante provare che, anche in circostanze più complesse, le grandi linee del fenomeno rimangono invariate.

Ora si possono mostrare assai bene certi fatti di elettrolisi *a pressione ordinaria* mediante il piccolo apparecchio, che vado a descrivere.

Una bolla di vetro reca, agli estremi di un suo diametro, due elettrodi di platino; e, secondo un altro diametro, perpendicolare a questo primo, si prolunga in un tubo cilindrico, aperto all' estremità, il quale tubo traversa il tappo, che chiude una piccola bottiglia, anche di vetro, e giunge all' incirca alla metà della sua altezza. Dentro la bottiglia poi si versa dell' acqua, tanto che il livello arrivi pochi millimetri sotto all' orifizio del tubo [1]). E questo è tutto.

Nell' apparecchio, che servì alle esperienze definitive, la bolla aveva quattro centimetri di diametro, e i fili stavano affacciati uno all' altro alla distanza di otto millimetri. Eccitando in questo piccolo spinterometro delle scintille bene nudrite [2]) si osserva in primo luogo un' aureola diffusa, di colore verde oliva, solcata da poche striscie luminose, vivacissime, di colore di rosa girante al porporino; queste mutano continuamente di posizione e di forma. L' aureola non è simmetrica rispetto ad un piano, che tagli normalmente nel mezzo l' intervallo di scarica, ma anzi appare alquanto più dilatata dalla parte del polo negativo; inoltre il catodo reca su la punta un cappuccetto di luce diffusa di color di lavanda, mentre l' anodo si riattacca direttamente al verde del fondo. Quando passano le scintille la bolla si riscalda, e vi è produzione abbondante di ipoazotide.

Esaminando con uno spettroscopio [3]) l' aureola, si riconoscono le bande e le righe caratteristiche dell' azoto, in tutta

1) Se il liquido giungesse più in alto, dopo qualche minuto di esperienze salirebbe nel tubo; perchè le scariche provocano una formazione abbondante di ipoazotide, che si scioglie nell' acqua, abbassando la pressione dentro la bolla.

2) Adoperavo all' uopo un rocchettino del Gaiffe con sei Bunsen; ciò che corrisponde ad una scintilla di poco più di un centimetro fra palline di 16 millimetri.

3) Ho adoperato in queste esperienze due diversi spettroscopii, il primo era un apparecchio ad un prisma, munito di scala, del quale ho costruito la curva caratteristica.

la lunghezza, senza che vi sia nulla, in apparenza, che diversifichi un polo dall' altro.

Dei fenomeni di polarità bene distinti si possono invece ottenere nel modo, che segue. Si toglie via la bolla, si rovescia, tenendo dunque il tubo in posizione verticale e rivolto all' insù, poi, con una pipetta, si fanno cadere dentro questo recipiente due o tre goccie di una soluzione salina. Per fissare le idee supponiamo che si tratti di una soluzione di cloruro di litio. Dopo di che si gira la bolla sopra sè stessa, procurando che il liquido bagni le pareti, *senza arrivare in contatto degli elettrodi,* e finalmente si rimette ogni cosa a posto, come prima.

Se si provocano daccapo le scariche si riscontra adesso un fenomeno assai brillante. Nei primi momenti infatti la scintilla è colorata in rosso vivo in tutta la sua lunghezza; in seguito la tinta del rosso si localizza e forma come una fiamma, che parte dal polo negativo, e che viene a sfumare verso la metà dell' intervallo. In questo tratto lo spettroscopio distingue nettissima, e *quasi sola,* la riga caratteristica del litio; nel rimanente si ha come dianzi lo spettro dell' azoto.

Quì vi è dunque un' apparenza di elettrolisi manifesta; e, come nel caso delle soluzioni, *il metallo si porta verso il polo negativo.*

Quanto alle scintilline vivaci, che congiungono come prima gli elettrodi, esse hanno un colore differente nei due tratti della scarica; sono porporine sopra l' aureola verde e volgono

Il punto di mezzo delle righe del sodio corrispondendo alla divisione 40,0 si avevano per alcune lunghezze d' onda note le coordinate raccolte in questo specchietto:

Li	23,1	(LiCl nella f. del gas).	H	77,0	(Tubo di Geissler).
H	25,5	(Tubo di Geissler).	Cs	92,0	(Cs Cl nella f. del gas).
Sr	30,0	($SrCl_2$ nella f. del gas).	Cs	94,3	"
Sr	36,5	"	Cu	102,0	($CuCl_2$ nella f. del gas).
Na	40,0	(NaCl nella f. del gas).	Cu	107,0	"
Tl	56,3	(TlCl nella f. del gas).	H	109,5	(Tubo di Geissler).

Per mezzo della curva, che se ne ricava, deducevo graficamente le lunghezze d'onda delle righe osservate.

Impiegai anche un secondo spettroscopio, piccolo istrumento a visione diretta del Browning, tutte le volte che si trattava solo di seguire le variazioni di splendore in una riga già determinata.

all' azzurro dalla parte del catodo, senza che si possa dire, per la loro instabilità, che impedisce di studiarle allo spettroscopio, se questo dipenda dalla differenza del mezzo, o non sia, come pare più probabile, un semplice effetto di contrasto.

§ 3. Il trasporto del ione metallico presso il catodo si può mettere in luce con una seconda esperienza, molto elegante. Se infatti, nelle condizioni descritte innanzi, si inverte [1]) istantaneamente la direzione del flusso, si vede la scarica apparire rossa da un elettrodo all' altro, e poi il metallo ridursi come prima, in pochi secondi, dalla parte del conduttore negativo.

Fenomeni in tutto simili si osservano sostituendo al sale di litio altre sostanze; per esempio serve assai bene una soluzione di cloruro di sodio, acidificata con acido cloridrico.

Il tallio, il cesio possono impiegarsi allo stesso scopo; ma, volendo ripetere le esperienze, è da preferire l' uso del litio, sopra tutto perchè la colorazione, che esso imparte alla scarica, stacca meglio di ogni altra su quella dell' aureola verde.

§ 4. È difficile dire quale parte abbia l' acqua nella produzione di questi fenomeni; forse il vapore serve solo a mantenere sospese nell' ambiente le particelle del sale; in realtà, se si sopprime il liquido dentro la bottiglia, le esperienze riescono ugualmente, ma la durata del fenomeno è minore.

Io ho provato a sostituire l' acqua con altre sostanze, scegliendole fra quelle, che hanno un punto di ebullizione più basso; ma non pare che ciò contribuisca in grado notevole a rendere meglio perspicuo il fenomeno; piuttosto si mettono in luce altri fatti curiosi.

Prendiamo, per esempio, in luogo della soluzione acquosa di cloruro di litio, una soluzione alcoolica dello stesso sale; allora, per condurre l' esperienza senza inconvenienti, giova disporla in un modo diverso; e cioè si toglie la bolla di posto,

1) Il commutatore impiegato da me era della forma di quelli ad altalena, che fabbrica la casa Hartmann e Braun; ma i pozzetti erano scavati in un blocco di paraffina per assicurare l' isolamento; giova infatti inserire il commutatore fra il rocchetto e lo spinterometro, invece che nel circuito primario.

e la si mantiene, per mezzo di un sostegno opportuno, con il tubetto rivolto all' insù; quindi si versano poche goccie di liquido sul fondo e si sperimenta senz' altro così [1]).

Ora l' aspetto della scarica riesce alquanto alterato; l'aureola è più ristretta, a forma di fuso, ed ha assunto un altro colore, girando all' azzurro e al verde-mare; il tratto rosso è assai meno esteso. L' esame spettroscopico poi rivela presso l' anodo le bande brillanti del carbonio. Avviene dunque questo: che il vapore del solvente prende parte attiva alla conduzione, e sostituisce l' azoto dell' aria.

Il fatto ha, per quanto mi pare, una importanza capitale, perchè mostra come bisogna andare guardinghi nel decidere della natura di un mezzo, o dell' andamento di una scarica, per il solo esame spettroscopico. Lo spettroscopio in realtà ci dice con sicurezza se certi corpi *prendono parte* al processo, ma non dice se altri *ne siano fuori*. Anche si comprende perchè dianzi non apparisse il cloro nell' intorno dell' anodo.

Il resultato, che deriva naturalmente dai fatti, che ho descritto, è questo, senza dubbio: che cioè avvengono nella scarica a pressione ordinaria fenomeni di elettrolisi; bensì molto complicati perchè i solventi prendono parte, in varia misura, al meccanismo del processo.

§ 5. Si è accennato più avanti all' opportunità di studiare la conduzione degli aeriformi nel caso più semplice delle basse pressioni; nel quale caso vi è una maggiore probabilità di giungere a resultati esaurienti.

Questo vogliamo intraprendere ora; ma prima di affrontare il problema giova premettere lo studio di due fatti secondarii, che accompagnano i movimenti dell' elettricità, così nelle soluzioni come nelle sostanze gassose; voglio dire il fenomeno dell' occlusione dell' idrogeno dentro gli elettrodi di platino e quello della disaggregazione del conduttore negativo.

Tali fenomeni non sono scelti a caso fra i molti, che potrebbero formare oggetto di esame; ma anzi lo studio, che ne faremo, ci sarà utile nel seguito. In realtà troveremo nel primo

1) Facendo esattamente come prima si andrebbe incontro al pericolo di uno scoppio.

fatto la spiegazione di certe anomalie, delle quali dovremo occuparci a suo tempo; mentre considerando la disaggregazione del catodo avremo agio anzitutto di verificare nei gas due leggi trovate per gli elettroliti ordinarii da Bredig e Haber, e in seguito di mettere in sodo la necessità di certe precauzioni, che sono indispensabili per le esperienze ulteriori.

E per limitarci allo studio dell' occlusione dell' idrogeno dirò subito che il resultato, al quale si arriva, è questo: che se un filo di platino ha servito una volta da elettrodo in un tubo a vuoto, contenente una qualche traccia di tale gas, esso ne assorbe sempre una parte; per modo che, portandolo in altro tubo, nel quale non sia stato mai idrogeno, lo rimette fuori, almeno sotto l' influenza delle scariche. Così che lo spettro della luce mostra le righe caratteristiche della sostanza occlusa.

Per dimostrare tale proprietà si adopera l' apparecchio rappresentato dalla fig. 1.

Una canna K, di un centimetro di diametro e 30 di lunghezza, reca anzitutto alle sue estremità due appendici capil-

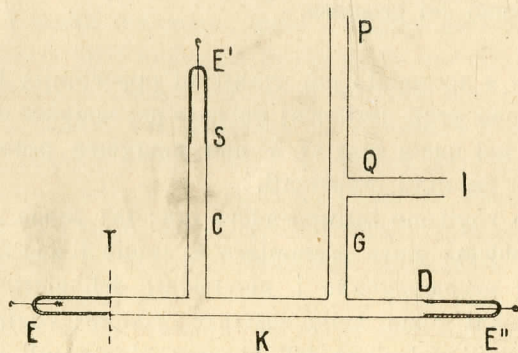



Fig. 1.

lari E T ed E'' D, munite di elettrodi di platino; lateralmente poi ha due diramazioni normali C e G, così larghe come essa.

Il tubo C, di 13 cm., si chiude con un tratto di capillare, S E', fornito pure di elettrodo, invece G comunica in P con la

pompa [1]) e per l' apertura I con un apparecchio generatore di idrogeno.

Gli elettrodi E' ed E'' sono grossi fili di platino; invece E è una treccia formata con dieci fili sottilissimi dello stesso metallo.

L' esperienza va condotta nel modo, che segue. Si chiude l' apertura I, e si adatta il tubo P alla pompa, quindi si produce la rarefazione, e la si spinge fino a tanto che, eccitando delle scariche, cominci a diventare fluorescente il vetro presso l' elettrodo negativo. Allora, adoperando due a due i tre conduttori, si verifica con lo spettroscopio la composizione del gas nei tre capillari; se s' incontrano le sole bande dell'azoto si può ritenere che non v' è idrogeno, perchè esperienze dirette mostrano come, nelle condizioni descritte, l' azoto non mascheri l' idrogeno [2]).

Ciò posto si apre la comunicazione con il generatore in I, si riempie il tubo, e poi si pompa nuovamente.

Adesso le scariche, esaminate allo spettroscopio, danno nettissimo e quasi solo lo spettro dell' idrogeno; la quale cosa una volta verificata si fa passare la scintilla per qualche minuto fra l' elettrodo E ed E' (oppure E'').

Provveduto a questo si lascia rientrare l' aria; si tolgono dal loro luogo i fili E' ed E'', si arroventano e si risaldano; si taglia [3]) in T la canna K, e si chiude alla lampada, conservando in disparte il tratto ET; si chiude pure definitivamente l' orifizio I.

Quindi si rimette il tubo alla pompa e si fa il vuoto per la terza volta. Si provocano le scariche fra E' ed E'' e si constata la presenza dell' azoto e la mancanza dell' idrogeno.

In seguito si lascia tornare l' aria, si apre in T la canna K, si risalda a suo luogo il tratto ET, e si ricomincia a vuotare l' apparecchio.

1) Ho adoperato sempre una macchina a mercurio Töpler-Bessel-Hagen; del resto, per la massima parte di queste esperienze, non è necessario spingere molto avanti la rarefazione.

2) Questo si deve constatare con cura, per ciò che è detto nel paragrafo quarto.

3) Non si potrebbe levare di posto il solo elettrodo, perchè risaldandolo si correrebbe rischio di riscaldarlo troppo.

*

Giunti alla rarefazione conveniente, le scariche fra E′ ed E″ mostrano, per lungo tempo, le sole bande dell' azoto ; le scariche fra E ed E′ (oppure E″) danno subito le righe caratteristiche dell' idrogeno. Il gas proviene proprio dall' elettrodo, e non è, per esempio, rimasto aderente alle pareti del capillare ; in realtà si *vede* ad occhio che il colore della scarica cambia man mano a partire da E, diffondendosi la tinta rossa caratteristica dei tubi ad idrogeno ; del resto, con l' analisi spettrale, si constatano con sicurezza i movimenti del gas, che invade poco a poco l' apparecchio.

Sembra che, a parità delle altre circostanze, l' esperienza riesca meglio quando, mentre il tubo è pieno di idrogeno, si fa funzionare E da catodo [1]) ; forse perchè in tale caso la treccia raggiunge una temperatura più elevata [2]).

È importante per la pratica il constatare che, con l' arroventamento, si liberano del tutto i fili di platino dai gas, che possono tenere occlusi.

§ 6. L' esperienza, che ho descritto più su, dà modo di stabilire una nuova analogia fra le scariche nei gas e le correnti negli elettroliti. Ciò che si dice dell'inquinamento degli elettrodi nel tubo a vuoto si può ripetere infatti per il filo negativo, che serve in un voltametro all' elettrolisi dell' acido solforico.

La cosa è nota da lungo tempo, ma è interessante per noi di riconoscere che la si può mettere in chiaro con un apparecchio simile a quello impiegato innanzi (fig. 1). Le modificazioni consistono solamente in ciò che è soppressa la canna laterale Q I, e il tratto T E non è più capillare.

Anche l' andamento dell' esperienza è analogo a quello di prima; si hanno queste fasi successive :

1° Nel tubo vuotato si verifica la mancanza dell'idrogeno;

2° Si taglia la canna K in T, e il piccolo recipiente T E si impiega come voltametro per elettrolizzare l' acqua acidula (E fa da catodo, e l' anodo è un filo di platino, che pesca nel liquido) ;

1) Viceversa il gas viene emesso in maggior copia appunto se E è l' elettrodo negativo durante la scarica.

2) Si veda in proposito Nuovo Cim., (4), IX, 67, 1899.

3° Si lava il tubetto T E, lo si asciuga per bene, e si risalda in posto;

4° Si fa nuovamente il vuoto.

Quì l' effetto è anche più perspicuo; già le scariche fra E' ed E" mostrano le righe dell' idrogeno. Se poi E prende parte al flusso dell' elettricità la quantità emessa è tanto più grande che lo spettro dell' azoto si indebolisce, e il tubo ha l' aspetto di essere stato vuotato su l' idrogeno.

§ 7. Il fatto della disaggregazione del catodo durante la scarica nei tubi a vuoto è noto già da gran tempo [1]), invece si conosce solamente dopo i lavori recenti di Bredig e Haber [2]) il fenomeno, che corrisponde a questo, per il caso degli elettroliti.

I sigg. Bredig e Haber hanno mostrato infatti che, nella conduzione elettrolitica, l' elettrodo negativo diffonde intorno a sè una polvere minutissima, formata della sua stessa sostanza.

Quì veramente intervengono dei fenomeni chimici secondarii, che possono in qualche misura alterare i fatti, sicchè, p. e., taluni metalli si disaggregano molto diversamente secondo che la soluzione, che forma il voltametro, è alcalina o acida.

Ad ogni modo due cose si possono stabilire in generale e cioè: in primo luogo è necessario, perchè il fenomeno avvenga, che la forza elettromotrice vada al disopra di un certo limite; in secondo luogo la densità della corrente sul catodo deve essere anche abbastanza grande.

Dovendomi occupare, per una ragione che si vedrà in seguito, dell' evaporazione del mercurio nei tubi a vuoto, ho voluto, incidentalmente, riconoscere se queste due leggi di Bredig e Haber, e la seconda in particolare, continuassero a valere per il fenomeno della scarica.

Ho esaminato anzitutto, per orientarmi, il comportamento di diversi metalli, onde scegliere, nelle esperienze definitive,

1) Si confronti p. e. G. Wiedemann "Die Lehre von der Elektricität" IV, (1), 541.

2) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, XXXI, 2741, 1898.

il più opportuno. Dirò in proposito che l' alluminio (come già si sapeva) non si disaggrega quasi affatto, il ferro poco, l'oro e l' argento un po' più, il rame, il platino e il palladio molto e il bismuto moltissimo [1]. Ho creduto quindi opportuno di impiegare quest' ultima sostanza.

Il bismuto, per la sua struttura cristallina e la fragilità, che ne consegue, non si può tirare in fili: ma non è difficile ottenere dei cilindretti di un millimetro di diametro e qualche centimetro di lunghezza, gettandoli col metallo fuso. All' uopo si riscaldano pochi grammi di bismuto in un crogiolo e, quando si è raggiunta la temperatura di fusione, si libera, con un bastoncino di vetro, la superficie di metallo dagli ossidi e dalla ganga, che la imbrattano, e poi si aspira rapidamente il liquido con una canna, della quale in precedenza si sarà tirata la punta alla lampada, così da ottenere un tratto di tubetto di quelle dimensioni, che si desiderano. Tirando questa forma bisogna fare attenzione che la parete riesca assai sottile; il vetro poi deve essere un buon vetro pesante. Si aspirerà molto vivacemente se si vuole che il cilindretto riesca un po' lungo.

Raffreddandosi, il metallo si dilata e screpola la parete, che lo circonda, dalla quale quindi si può liberare con tutta facilità. Per le esperienze, che descriverò, i cilindri di bismuto li legavo con un filo di platino sottilissimo ad un grosso filo di platino o di rame, che attraversava, solo, la chiusura del tubo a vuoto.

Mediante elettrodi di questa natura si può verificare anzitutto la prima legge di Bredig e Haber. La disposizione è estremamente semplice; perchè consta di un tubo a T che per la parte di mezzo si attacca alla pompa, mentre reca gli elettrodi alle estremità delle braccia.

Per chiudere l' apparecchio a tenuta d' aria conviene che i fili siano fermati in posto da piccoli tappi, che si cacciano dentro il tubo; così che sopra di essi possa fondersi, per qualche millimetro di altezza, della ceralacca.

1) Tutte le esperienze furono fatte nell' aria, solo per il ferro si impiegò l' azoto puro.

Quando, con la pompa, si è giunti ad una pressione di forse un centimetro di mercurio, si possono collegare gli elettrodi con i poli del rocchetto, e attivare le scariche. Ma in queste condizioni, ove pure l' esperienza si prolungasse per ore, non si otterrebbe nessuna traccia di deposito metallico su le pareti del tubo.

Invece se, continuando a far agire il rocchetto, si prosegue la rarefazione, accade che, ad un certo istante, il catodo comincia a disaggregarsi e il tubo si copre rapidamente di una patina di bismuto, speculare e, nei primi momenti, verde olivastra per trasparenza.

Questo fenomeno coincide con la prima apparizione dei raggi catodici e della fluorescenza, su la parete del vetro prossima all' elettrodo negativo.

Anche la seconda legge, per la quale il catodo dovrebbe disaggregarsi tanto meglio, a parità delle altre condizioni, quanto più grande è alla sua superficie la densità della corrente, ho potuto verificare facilmente con gli elettrodi di bismuto.

L' apparecchio è ora, per necessità, alquanto più complesso (fig. 2). Una campanella K di vetro, larga alla base cinque

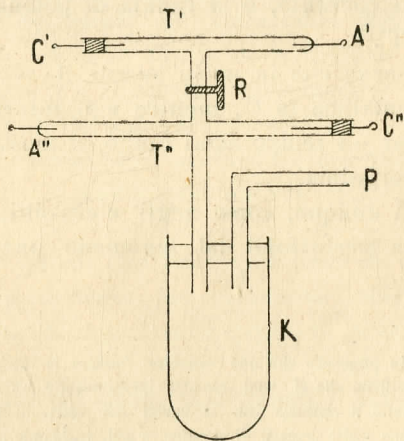



Fig. 2.

centimetri, e alta dieci, è chiusa con un tappo, attraverso al quale passano due tubi. Di questi il primo si prolunga a dop-

pio T, il secondo (P) conduce alla pompa; la chiusura ermetica è fatta con ceralacca, sopra il tappo, come si disse più su [1]).

Le due canne T' T'' hanno, ciascuna alle sue estremità, un elettrodo di platino (A' A'') e uno di bismuto (C' C''); i fili di platino sono identici, ma i cilindretti di bismuto no. C'' infatti è lungo quattro centimetri, mentre la lunghezza di C' è di pochi millimetri; anche i tubi T' e T'' sono differenti, per modo che la distanza fra le punte degli elettrodi viene ad essere in entrambi la medesima (undici centimetri circa).

Finalmente nella canna, che congiunge T'' a T', vi è ancora un rubinetto, R, girando il quale si può tenere quest'ultimo tubo in comunicazione con la pompa; oppure invece isolarlo.

L' esperienza procede in questo modo. Si apre R e si rarefà l' aria fino ad una pressione, che sembri conveniente, ciò che del resto si verifica con sicurezza provocando delle scariche fra A' ed A''. Allora si richiude R [2]) e si fanno le congiunzioni con il rocchetto nell' ordine seguente: A' va in contatto con il polo positivo, C' si collega ad A'', e C'' comunica con il polo negativo. Così, eccitando il flusso dell' elettricità, A' e A'' mostrano le apparenze caratteristiche dell' anodo, mentre C' e C'' funzionano da elettrodi negativi. La rarefazione poi, e la corrente, e la caduta di potenziale è la medesima in T' e T''.

Ora si osserva che in pochi istanti il vetro si copre di un anellino metallico in C', mentre nell' intorno di C'' rimane trasparente per un tempo assai lungo, o mostra appena una velatura leggerissima.

Anche quì dunque, come negli elettroliti, la densità del flusso ha nella produzione del fenomeno una parte preponderante.

1) Osserverò in proposito che non conviene fondere la ceralacca a parte e poi versarla su la superficie, che si vuol rendere impermeabile all' aria; poichè in tale caso non è mai sicuro il contatto con le pareti dei vetri. Io procedo diversamente. Pongo sopra il tappo molti pezzetti di mastice, e poi, scaldandoli con la fiamma oscura di un becco Bunsen, li fondo sul posto; la fiamma naturalmente non deve tenersi ferma, per evitare di rompere i vetri. La cosa esige un po' di tempo e molta pazienza.

2) Questo rubinetto è indispensabile perchè, se non vi fosse, o lo si lasciasse aperto, le scariche passerebbero in gran parte da A' a C'', disturbando l' andamento del fenomeno.

Non ho creduto di spingere più oltre queste esperienze, le quali, se pure valgono a mettere in luce sempre meglio l' analogia del comportamento fra le soluzioni saline e gli aeriformi, non hanno per lo scopo nostro un interesse immediato.

§ 9. Invece esaminai [1]), assai più da vicino, la disaggregazione degli elettrodi di mercurio o, se si vuole, quella produzione abbondante di vapori di questo metallo, che si ottiene in un tubo a vuoto, portandone una goccia a contatto con i fili conduttori della scarica, ma sopratutto con il catodo.

La cosa ha, a mio modo di vedere, una grande importanza, perchè fornisce un esempio nuovo del processo, del quale ho fatto cenno alla fine del paragrafo quarto. La prima volta mi sono accorto di questo fenomeno casualmente; avevo montato alla pompa un tubo portante un elettrodo di platino e uno di bismuto e, per verificare il grado della rarefazione, senza ricorrere al cilindretto di bismuto, feci passare la scarica fra il filo di platino e il mercurio della chiusura barometrica. Da principio la scintilla aveva in tutta la lunghezza il colore porporino, che caratterizza l' azoto; ma poi, di mano in mano, funzionando il mercurio da catodo, cominciò a schiarirsi, a partire dai punti più vicini alla pompa, e venendo poco a poco fino al tubo. Più tardi la scarica appariva decisamente verdognola e lo spettroscopio mostrava, quasi isolate, due righe brillanti del mercurio.

Ora è ben chiaro che l' azoto doveva trovarsi nel tubo, e, malgrado questo, l' analisi spettrale era impotente a rivelarne la presenza.

Mi è parso quindi che valesse la pena di studiare il fenomeno più minutamente, per ricavarne indizii sopra certe cause di errore, che apparivano probabili nelle esperienze di elettrolisi.

Ho impiegato nei primi esperimenti il tubo semplicissimo che la figura 3 rappresenta in sezione. Si tratta, come appare, di un tubo a T, le cui braccia si ripiegano entrambe una

1) Per esperienze, che, in qualche modo, si ricollegano a queste si confronti un lavoro di E. Wiedemann in Wied. Ann., V, 500, 1878.

volta ad angolo retto, dalla parte opposta a quella del ramo centrale (P), che conduce alla pompa.

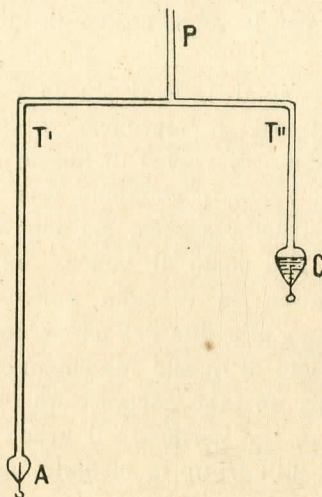



Fig. 3.

Delle due braccia una (T'') è larga e corta (17 cm. circa) e si chiude con una bolla, l' altra (T') è lunga (33 cm.) e capillare; entrambe hanno un elettrodo all' estremità. Nella bolla poi sono rinchiuse alcune goccie di mercurio, così che il filo di platino (C) ne viene ricoperto per intero.

Ove in questo tubo si faccia un vuoto non eccessivo [1]), e si provochi un flusso di elettricità, tenendo il mercurio come polo positivo, l' esame spettroscopico della luce nel capillare mostrerà le righe dell' azoto, e alcune righe, pallidissime, del mercurio.

Se a questo punto si inverte la scarica, in pochi minuti le prime righe si affievoliscono, mentre le altre diventano estremamente brillanti. L' osservazione è agevolata dal fatto che le due righe più brillanti dello spettro del mercurio [div. 42,5 del mio micrometro, e divisione 51,8] si alternano con altre due [div. 46,5 ($= \lambda_N$), e 62,5] proprie dell' azoto.

1) Bisogna fermarsi un po' prima che le scariche dèstino la fluorescenza del rtveo.

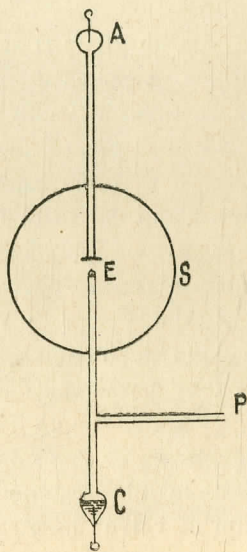
Il comportamento della λ_N è particolarmente notevole, perchè codesta riga da principio appare assai più brillante che le due del mercurio, fra le quali è compresa; mentre, per l'azione della scarica, queste ultime si vedono crescere, come a spese di quella prima.

§ 10. Ma il tubo, che ho descritto, presenta l'inconveniente che in esso il fenomeno si produce con troppa rapidità, sopratutto se, per agevolare le osservazioni, si impiegano delle scariche un po' vivaci. Vi è modo però di girare l' ostacolo, separando con un setto poroso i due elettrodi. Può servire assai bene allo scopo la disposizione seguente (fig. 4).

Quì il diaframma è collocato all' orifizio E, per il quale il tubo capillare A E sbocca nella palla S [1]; si tratta di una lastrina di terra porosa, spessa un millimetro o poco più. Del rimanente le cose stanno presso a poco come prima.

Fig. 4.

Vuotando il tubo ad una pressione opportuna e mandando le scariche, anche molto vive, dal platino al mercurio si vedono i vapori di questo metallo passare lentissimamente (in 10 o 15 minuti, p. e.) nel capillare superiore, ed ivi sostituirsi all' azoto nel meccanismo del condurre.

Ma l' esperienza riesce anche più bella ed istruttiva se il platino, che forma l' elettrodo, in alto, si è precedentemente inquinato di idrogeno; perchè allora, invertendo, esso lascia uscire in abbondanza il gas occluso, e la scarica nel capillare prende una tinta di color di geranio vivacissima, e nello spet-

1) L'utilità di questa disposizione si vedrà meglio in seguito; le dimensioni dell'apparecchio si deducono dalla figura, osservando che il diametro della palla era di quindici cm. circa.

troscopio le righe del mercurio impallidiscono davanti a quelle dell' idrogeno.

Quì dunque è avvenuto una seconda volta un fatto analogo a quello di prima; quando il mercurio aveva preso in apparenza il posto dell' azoto.

Non è a credere infatti che il vapore manchi adesso nella parte alta del tubo a vuoto; perchè, se si lascia riposare alquanto l' apparecchio, l' idrogeno si diffonde per il setto poroso nel grande pallone e, rimasto in piccola quantità, non occulta più nel capillare la presenza del metallo.

Quindi l' esperimento può ripetersi un certo numero di volte.

Da questi fatti si ricavano due conseguenze di qualche rilievo. E prima di tutto si impara che, volendo verificare se in un tubo a vuoto esista un corpo determinato, bisognerà togliere di mezzo quegli altri gas, che lo potrebbero mascherare. E l' ultima esperienza ci dice come i setti di terra porosa siano del tutto insufficienti, quando si vogliano tenere separati per qualche tempo due aeriformi, anche se la pressione è bassa e poco diversa da una parte e dall' altra.

§ 11. Volendo ripetere in condizioni migliori le esperienze su l' evaporazione del mercurio, che ho descritto nel capitolo precedente, si può richiamarsi ad una osservazione, da me pubblicata or sono due anni [1]), secondo la quale le scariche passano liberamente attraverso a screpolature praticate in tubi di vetro; mentre, d' altra parte, questi stessi tubi sopportano per molti giorni su le due faccie una differenza di pressione di sessanta centimetri di mercurio e anche più.

Ho costruito un apparecchio per attuare questa idea e, dopo molteplici tentativi, ne ottenni dei resultati soddisfacenti con la disposizione definitiva, che la figura 5 rappresenta di prospetto.

Due campanelle K' K", chiuse con tappi e ceralacca nel modo solito, terminate da capillari e bolle con elettrodi (C', A"), sono congiunte fra loro da tre condotti differenti.

1) N. Cim., (4), VIII, 265, 1898.

Vi è anzitutto un tubo T, rettilineo, di 7 mm. di diametro e 75 cm. di lunghezza; questo si apre liberamente nella campanella inferiore, in alto invece è chiuso alla lampada, ma per due o tre centimetri è solcato da molte crepature sottilissime [1]).

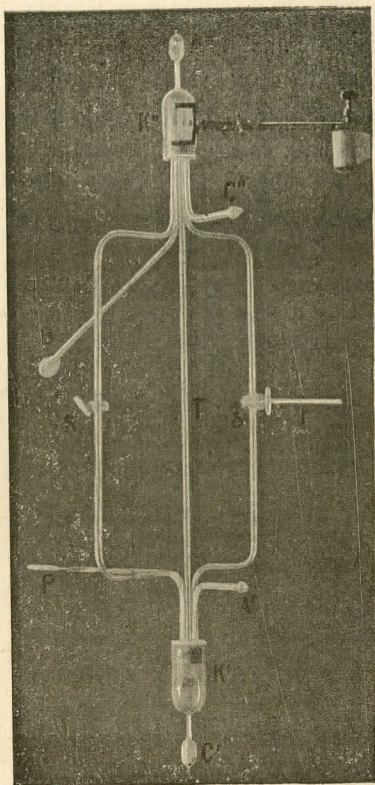
Una seconda comunicazione può farsi tra i due ambienti per mezzo della canna R, piegata quattro volte ad angolo retto, e portante nel mezzo una chiave (R).

Finalmente il tubo I S fa comunicare a volontà la campanella superiore o la inferiore con un apparecchio a sviluppo di gas, mediante il rubinetto S, del quale è facile imaginare la disposizione.

Fig. 5.

Attraverso al tappo della campanella K' passano ancora due canne, la prima P conduce alla pompa, l' altra è capillare, chiusa e munita di elettrodo (A'); similmente comunicano con K'' un tubo porta-elettrodo (C''), che corrisponde ad A', ed una canna lunga, piegata verso il basso, con una bolla (B) all' estremo.

Per montare l' apparecchio si introduce anzitutto in B del solfo, tagliato in piccoli pezzi; poi si fa la chiusura di K''; quindi si versa nella bolla di K' del mercurio, fino a coprire l' elettrodo, e si chiude.

1) Le crepature le ottenevo bagnando con qualche goccia d' acqua il tubo, subito dopo chiuso, mentre era ancora caldo.

In seguito si unisce P con la pompa, I con il generatore del gas, nel quale si vuol fare l' esperienza, e si gira il rubinetto S per modo che siano interrotte le comunicazioni di I così con K' come con K"; da ultimo si apre R e si rarefà l' aria.

Quando il vuoto è molto spinto si può riscaldare con precauzione la bolla B, per liberare il solfo dalle traccie d' aria, che spesso gli rimangono aderenti.

A questo punto, girando S, si fa entrare il gas, che nelle mie esperienze era, di regola, azoto secco.

Di nuovo si chiude S e si ripompa, e finalmente si chiude anche R. In tali condizioni le due campanelle non comunicano più che per le crepature del tubo T [1]).

Facendo passare adesso le scariche da A' a C', oppure da A" a C", si vedono con lo spettroscopio nel primo caso quasi solamente le righe del mercurio, e nel secondo le bande dell' azoto.

Ciò posto si dispongono i fili in altro modo, prendendo cioè C' come catodo e A" come anodo.

Il lungo tubo T si illumina e presto la sua luminosità si cangia [2]), a partire dal basso, di porporina in verdognola e dopo qualche minuto le righe del mercurio si possono distinguere anche nel capillare, che porta la bolla di K".

Se ora si lascia l' apparecchio in riposo per alcun tempo, e anche si scalda leggermente il solfo, tutto finisce per tornare nelle condizioni di prima; sicchè l' esperienza può ripetersi, senza altro disagio, un gran numero di volte.

§ 12. Con questa medesima disposizione ho voluto verificare se il mercurio si disaggregasse anche in un gas acido, perchè, dalle esperienze di Bredig e Haber, si deduce che nel caso delle soluzioni acidule il fenomeno non si verifica più.

1) La chiusura è così buona che si può far rientrare l' aria, p. e., nella campanella superiore, senza che le scariche fra A' e C' mutino di aspetto. Dopo 15 o 20 ore, alle volte, l' equilibrio non è ancora ristabilito, perchè, aprendo il rubinetto R, si sente un soffio abbastanza forte e prolungato.

2) Impiegavo un buon rocchetto del Carpentier, con interruttore rapidissimo e 8 coppie Bunsen nel primario.

Ma, contro la mia aspettazione, ebbi, con poco maggiore difficoltà, gli stessi fatti di prima. Può essere ad ogni modo che il resultato negativo di Bredig e Haber si debba ascrivere alle condizioni delle loro esperienze, per esempio alla forza elettromotrice insufficiente.

§ 13. Su l' elettrolisi dei gas conosco un solo lavoro compiuto, abbastanza recente, dei signori Wiedemann e Schmidt [1]); questi fisici studiarono diverse sostanze, ma, in modo particolare, hanno sottoposto ad esame il comportamento dell' acido cloridrico.

Nell' apparecchio, che servì alle loro esperienze, il gas, uscendo da una bottiglia dove si è sviluppato, attraversa un tubo con sostanze essicanti e poi un capillare, che ha per ufficio di rendere più lento l' efflusso. Giunge così al punto dove passano le scariche.

Ora, dalle due parti, presso gli elettrodi, i prodotti di decomposizione sono trascinati da un aspiratore e passano in certe campanelle, contenenti del mercurio, sul quale il cloro si viene a fissare.

I resultati ottenuti con questa disposizione *non* si accordano bene con la legge fondamentale del Faraday.

Il circuito conteneva un voltametro a nitrato d' argento, che gli autori impiegarono come coulomb-metro: la tabellina seguente fornisce i dettagli di un' esperienza.

In essa a è la quantità dell' argento depositato; b la quantità del cloro, che, secondo la teoria, dovrebbe deporsi all' anodo; c e d le quantità realmente ottenute all' anodo e al catodo. Da ultimo si è posto $e_1 = \frac{c}{b}$, $e_2 = \frac{c+d}{b}$.

a	b	c	d	e_1	e_2
0,123	0,041	0,013	0,008	0,31	0,53

Dai quali resultati si deduce che il cloro si deposita così ad un polo come all' altro, e che la quantità totale separata è inferiore a quella, che la teoria prevede.

1) Wied. Ann., LXI, 736, 1897.

Ma, se non erro, codeste conseguenze non infirmano punto la ipotesi elettrolitica della conduzione negli aeriformi, perchè si possono interpretare assai bene tenendo conto del modo, nel quale l' esperimento è condotto.

In realtà può avvenire anzitutto che il cloro, separato all' anodo, prima di intaccare il mercurio si diffonda parzialmente nel tubo, e così venga a fissarsi in vicinanza del catodo; inoltre può essere anche che questo gas, una volta separato, partecipi alla conduzione, dalla quale circostanza seguirebbe che la somma delle quantità ottenute ai due poli sarebbe inferiore a quella teorica.

§ 14. Io non ho fatto nessuna indagine quantitativa, come avrei desiderato, non avendo a mia disposizione una forza elettromotrice elevata e costante [1]), e dovendomi limitare in conseguenza all' uso del rocchetto.

Ma ho cercato di provare, con alcuni esperimenti semplici e qualitativi, che i dubbii messi avanti sono fondati, e che i resultati di Wiedemann e Schmidt si possono quindi interpretare piuttosto in favore che contro la teoria dell' elettrolisi.

L' apparecchio, usato per codesta ricerca, è simile a quello, che descrissi a lungo nel paragrafo undecimo. Solamente, per semplicità, la canna R serve quì ad assicurare la comunicazione con la pompa, manca dunque il tubo P; e manca pure la bolla del solfo (B).

Con tale disposizione ho fatto le tre esperienze seguenti:

1° L' apparecchio è riempito di gas acido cloridrico; le scariche mostrano da principio, e per qualche tempo, le righe dell' idrogeno al catodo, mentre all' anodo si vedono alcune bande dello spettro del cloro, particolarmente nel giallo verde, come pure, pallidissime, le righe dell' idrogeno.

Più tardi queste ultime vanno prendendo sempre maggiore importanza e finiscono per essere visibili da sole; è notevole che la riga rossa si mostra per la prima, mentre l' azzurra e la violetta appariscono successivamente.

2° L' esperienza è disposta come dianzi, ma lo sbocco

1) Una grande batteria di piccoli accumulatori, per esempio.

della canna T nella campanella K' è aperto liberamente. In queste condizioni le righe dell' idrogeno sono preponderanti fin da principio anche all' anodo e quasi subito rimangono sole.

Di quì si deduce che in realta, nel caso del numero 1°, vi era dell' idrogeno libero, che non prendeva parte alla conduzione.

3° Il tubo T è chiuso ancora all' estremo inferiore, e provvisto di crepature; l' apparecchio contiene dell' ammoniaca.

Allora si vede al catodo lo spettro dell' idrogeno; all'anodo sono vivacissime le bande dell' azoto. E a questo polo l' altro componente si mostra molto più tardi che nel caso dell' acido cloridrico e in piccola quantità.

Segue di quì che nella prima esperienza l' idrogeno separato dovette prendere una parte perspicua nel meccanismo del processo [1]), mentre, trattandosi dell' ammoniaca e dell' azoto, la sua attitudine a condurre non è più preponderante. La quale cosa si riconnette con i fenomeni studiati nel quarto e nel nono paragrafo.

Non ho bisogno poi di notare che le esperienze riescono bene solamente quando si impiegano elettrodi arroventati di fresco.

Le due cause di errore, addotte per spiegare i resultati di Wiedemann e Schmidt, hanno dunque una base sperimentale sicura.

§ 15. Concludendo: può essere benissimo che la conduzione dell' elettricità nei gas sia un fenomeno di elettrolisi, la cosa è anzi probabile; solamente si tratterebbe di un processo più complicato di quelli, che abbiamo l' abitudine di osservare in seno alle soluzioni saline [2]).

Torino, Dicembre 1900.

1) Si potrebbe quindi pensare che vi sia in questo una nuova ragione per legittimare i resultati di Wiedemann e Schmidt.

2) Questo lavoro fu eseguito nell' Istituto Fisico della R. Università di Torino, per la cortesia del Direttore Prof. A. Naccari.